

Contribution à l'Etude biochimique
DU
Geranium silvaticum L.

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 12 Décembre 1934

DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

PAR

M^{LL}E A.-M. PARISOT

Pharmacien

Née le 21 Novembre 1910, à TAINTRUX (Vosges)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE	{	MM. GILLOT . . .	Président.
		MEUNIER. . .	} Juges.
		CORDEBARD . .	

NANCY
IMPRIMERIE LORRAINE RIGOT & C^{ie}

1934

Contribution à l'Etude biochimique
DU
Geranium silvaticum L.

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 12 Décembre 1934

DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION PHARMACIE)

PAR

M^{LLE} A.-M. PARISOT

Pharmacien

Née le 21 Novembre 1910, à TAINTRUX (Vosges)

EXAMINATEURS DE LA THÈSE	{	MM. GILLOT . . .	Président.
		MEUNIER. . .	} Juges.
		CORDEBARD . .	

NANCY
IMPRIMERIE LORRAINE RIGOT & C^{ie}

1934

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen honoraire :

M BRUNTZ, O *, , I O, O , *, *, Recteur de l'Université de Nancy.

Professeurs honoraires :

MM. FAVREL, *, I O

BRUNTZ, O *, , I , O , *, *.

Doyen :

M. SEYOT, *, , I O, , *.

Assesseur :

M. GILLOT, I O, .

Professeurs :

MM.	
DOURIS, I O,  , *	Toxicologie
PASTUREAU, O *, I O, *	Pharmacie chimique.
SEYOT, *,  , I O,  , *	Histoire naturelle.
LASSEUR, *, I O, 	Microbiologie.
GILLOT, I O, 	Matière médicale.
PRÉVOST, 	Chimie organique.
N...	Pharmacie galénique.

Agrégé libre :

M. GIRARDET, *, I O Chimie et Toxicologie.

Chargé de cours magistral :

M. MEUNIER. Pharmacie galénique.

Chargés de cours :

MM.	
VERNIER, I O	Zoologie.
CORDEBARD,  , I O	Analyse chimique.
DONZELOT.	Physique.

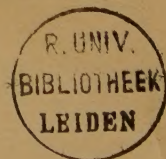
Chefs de travaux :

MM.	
VERNIER, I O	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD,  , I O	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ.	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
COLLET (chargé de travaux).	Chimie biologique et Toxicologie.
N...	Pharmacie.

Secrétariat :

M. E. TRIBOLET. I O Secrétaire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GILLOT

En témoignage de ma grande reconnaissance.

INTRODUCTION

Les géraniums ont fait l'objet d'un certain nombre de recherches au point de vue botanique, chimique et pharmacologique. En 1840, MÜLLER (19) isola de diverses géraniacées, parmi lesquelles le *Geranium silvaticum*, un principe amer, ou *geraniin*. En 1891, H. TRIMBLE et J.-C. PAECOCK (20) étudièrent les variations de la teneur en tanin du *Geranium maculatum* au cours de sa végétation annuelle.

En 1904, DORE (11) fit l'étude botanique, chimique et pharmacotechnique du *Geranium atlanticum* et du *Geranium maculatum*. En 1908, LEGAULT (17) présenta une étude anatomique de l'appareil végétatif des géraniacées. Enfin, en 1910, CABANÈS (8) entreprit de nouvelles recherches anatomiques, physiologiques et pharmacologiques sur le *Geranium maculatum*.

L'étude biochimique des géraniums avait été laissée de côté jusqu'à ces dernières années. Mais en 1932, M^{lle} A.-M. MORISOT (18) étudia, d'une manière approfondie, la composition glucidique de trois espèces communes dans l'Est : le *G. pusillum* L., le *G. pyrenaicum* L. et le *G. pratense* L.

Dans le but de combler en partie les lacunes existant encore dans l'étude biochimique des géraniums, je me suis efforcée d'étudier la composition d'une espèce commune dans les Hautes-Vosges : le *Geranium silvaticum* L.

J'ai suivi, dans cette espèce, les variations de trois sortes de glucides : oses, sucres hydrolysables par l'invertine, matières amylacées, et j'ai étudié, simultanément, les fluctuations des tanins.

Ce mémoire est divisé en trois parties distinctes : la première comporte un exposé des méthodes employées et la composition élémentaire de la plante ; la deuxième est consacrée à l'étude des variations des glucides dans les organes aériens et souterrains de la plante au cours de sa végétation annuelle ; enfin, la troisième partie est réservée à l'étude des composés tanniques du *Geranium silvaticum*.

Avant de commencer l'exposé de cette étude, poursuivie au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Nancy, je tiens à remercier tous ceux qui ont facilité ma tâche.

Que M. le Doyen SEYOT veuille bien agréer l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse à M. le Professeur GILLOT, qui m'a accueillie dans son laboratoire et n'a pas cessé de me prodiguer conseils et encouragements, le témoignage de ma très vive reconnaissance.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à MM. les Professeurs CORDEBARD et MEUNIER, qui ont bien voulu accepter de juger mon modeste travail.

CARACTÈRES BOTANIQUES
DU « GERANIUM SILVATICUM » L.

Le Géranium des bois (*Geranium silvaticum* L.) est une belle plante, très répandue dans les montagnes. Caractéristique des zones subalpine et alpine inférieure, il peut descendre parfois à de basses altitudes. Il est très commun dans les Vosges, où il forme des stations abondantes. C'est une plante vivace, qui possède un rhizome très développé, d'aspect brun-rougeâtre, généralement horizontal et tortueux, mesurant 15 à 25 centimètres de longueur et 8 à 15 millimètres de diamètre. Ce rhizome porte un certain nombre de racines adventives de 15 à 20 centimètres de longueur et de 2 à 5 millimètres de diamètre. Sa surface est couverte d'écaillés provenant des anciennes tiges feuillées, et il présente des cicatrices nombreuses et apparentes.

La végétation aérienne de la plante dure du mois d'avril au mois de septembre, et la floraison a lieu généralement au début de juin.

Les tiges feuillées atteignent 40 à 80 centimètres de hauteur. Les feuilles de la base sont longuement pétio-lées ; elles ont un limbe très développé, divisé en 5 à 7 lobes principaux, subdivisés eux-mêmes en lobes secondaires. Elles sont velues et ont des nervures vertes à la face inférieure.

Les pédicelles, toujours dressés, portent des fleurs violet pourpre, de 2 à 3 centimètres de diamètre, avec un calice à 5 sépales libres, une corolle à 5 pétales libres, arrondis, parfois crénelés, ciliés à la base et garnis de petits poils à la face supérieure de l'onglet.

Les étamines, au nombre de 10, ont des filets lancéolés, atténués insensiblement de la base vers le sommet. Les carpelles sont velus et non ridés, et les graines finement alvéolées.

La plupart des auteurs considèrent le *G. silvaticum* et le *G. pratense* comme deux espèces très voisines. Nous avons résumé, dans le tableau suivant, les caractères différentiels signalés par ACLOQUE, BONNIER, COSTE, GODRON, KIRSCHLEGER, en y ajoutant ceux que nous avons pu observer personnellement.

ORGANES VÉGÉTATIFS	<i>G. pratense</i>	<i>G. silvaticum</i>
<i>Rhizome</i> . .	Oblique. 12 à 16 centimètres de long sur 6 à 10 millimètres de diamètre.	Horizontal. 15 à 20 centimètres de long sur 7 à 15 millimètres de diamètre.
<i>Racines</i> . .	Nombreuses. 15 à 30 centimètres de long sur 2 à 5 millimètres de diamètre.	Moins nombreuses. 15 à 20 centimètres de long sur 2 à 5 millimètres de diamètre.
<i>Tiges feuillées</i> . . .	70 centimètres à 1 mètre.	40 à 70 centimètres.
<i>Feuilles</i> . .	Très découpées. Moins velues.	Moins découpées. Plus velues.
<i>Fleurs</i> . . .	Bleu violacé.	Rose violacé.
<i>Sépales</i> . . .	Aristés.	Plus étroits. Moins longuement aristés.
<i>Pétales</i> . . .	Ciliés à l'onglet, mais toujours glabres à la face supérieure de cet organe.	Velus à la face supérieure de l'onglet.
<i>Étamines</i> . .	Filets brusquement dilatés à leur tiers inférieur, en une base large, triangulaire, un peu ciliée.	Filets lancéolés, atténués insensiblement de la base vers le sommet.
<i>Pédicelles fructifères</i> .	Réfléchis à la maturité.	Dressés à la maturité.
<i>Graines</i> . .	Alvéolées.	Finement alvéolées.
<i>Floraison</i> . .	Juillet.	Juin.

CHAPITRE PREMIER

COMPOSITION CHIMIQUE DU « G. SILVATICUM » L.

MÉTHODES EMPLOYÉES

A. — COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES ORGANES SOUTERRAINS

EAC. — Déterminée à l'étuve à $+105^{\circ}$ jusqu'à poids constant, la teneur en eau varie de 61 gr. à 72 gr. pour 100 gr. d'organe frais.

MATIÈRES MINÉRALES. — L'incinération du résidu sec obtenu dans l'opération précédente a fourni une quantité de matières minérales variant, suivant les récoltes, de 1 gr. 30 à 1 gr. 85 pour 100 gr. d'organe frais.

MATIÈRES PROTÉIQUES. — Les matières protéiques ont été dosées par le procédé de KJELDAHL. 100 gr. d'organe frais contiennent 0 gr. 22 d'azote, ce qui correspond à 1 gr. 37 de matières protéiques.

MATIÈRES TANNIQUES. — Les principes tanniques ont été dosés volumétriquement par le mélange chromique, en suivant la méthode exposée au chapitre III. La teneur en tanin varie de 10 gr. à 15 gr. pour 100 gr. d'organe frais.

B. — COMPOSITION GLUCIDIQUE

Recherche et dosage des sucres hydrolysables par l'invertine et des hétérosides dédoublables par l'émulsine.

Pour effectuer ces recherches, j'ai eu recours à la méthode biochimique de BOURQUELOT (3). Cette méthode, que je me contenterai de relater succinctement, consiste à faire agir deux diastases : l'invertine et l'émulsine, sur une solution extractive du végétal à étudier.

Préparation de l'invertine.

L'invertine est obtenue d'après le procédé indiqué par BOURQUELOT (4) : 100 gr. de levure fraîche des boulangers sont triturés avec de l'alcool fort et laissés en contact, pendant vingt-quatre heures, avec ce liquide. Le résidu est essoré, lavé à l'alcool et à l'éther, puis desséché dans le vide sulfurique. L'invertine est conservée en flacons jaunes, à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Préparation de l'émulsine

L'émulsine est préparée selon la technique de HÉRISSEY (16) : 500 grammes d'amandes douces sont mondées, puis broyées finement. La pâte obtenue est mise à macérer, pendant 24 heures, dans un mélange à parties égales d'eau distillée et d'eau chloroformée. Le mélange est passé, avec expression, à travers une étamine mouillée, puis l'albumine du filtrat est précipitée par addition d'acide acétique. Après filtration, le liquide est additionné de trois fois son volume d'alcool

à 95°. Le précipité formé est recueilli sur un filtre sans plis, lavé avec un mélange d'alcool et d'éther, puis desséché dans le vide sulfurique.

Préparation de la solution extractive.

La plante à étudier doit être traitée à l'état frais et le plus tôt possible après la récolte, la dessiccation entraînant, le plus souvent, le dédoublement des sucres hydrolysables et des hétérosides.

Les organes sont grossièrement divisés, et les fragments projetés dans un ballon contenant de l'alcool à 95° bouillant. Celui-ci est additionné, au préalable, d'une petite quantité de carbonate de chaux, afin de saturer les acides organiques susceptibles d'hydrolyser les principes glucidiques au cours de l'opération. Après 30 minutes d'ébullition, toutes les diastases hydrolysantes et oxydantes existant dans la plante sont détruites, et le métabolisme cellulaire se trouve arrêté.

La plante ainsi stabilisée est broyée, puis épuisée à trois reprises par de nouvelles quantités d'alcool à 85° bouillant. Après expression, les liquides alcooliques sont réunis, filtrés et distillés sous pression réduite à une température inférieure à 40°.

Le résidu contenu dans le ballon de distillation est repris par de l'eau thymolée, de telle manière que 100 cm³ du liquide obtenu correspondent à 100 gr. d'organes frais.

Dosage des oses (sucres réducteurs initiaux).

Une portion de la solution extractive obtenue est utilisée pour l'observation de la déviation polarimé-

trique et pour le dosage du sucre réducteur. Celui-ci est titré, dans tous les cas, en suivant la technique de G. BERTRAND (1).

Action de l'invertine.

L'examen et le dosage des oses étant faits, le reste de la solution extractive est additionné d'invertine, dans la proportion de 0 gr. 50 pour 100 et mis à l'étuve à 30-35°. L'action du ferment est suivie en effectuant, de temps en temps, un examen polarimétrique et un dosage de sucre réducteur. Lorsque, après deux examens consécutifs, les chiffres obtenus sont identiques, on peut considérer l'action fermentaire comme terminée.

Si la plante contient un sucre hydrolysable, l'action de l'invertine se manifeste par un recul de la déviation vers la gauche et une augmentation des sucres réducteurs. Si le sucre hydrolysé est le saccharose, les changements optiques observés coïncident avec ceux qu'indique le calcul, lorsque l'on considère le sucre réducteur formé comme du sucre interverti.

Le rapport qui existe entre le retour de la déviation et la quantité de sucre formé a été appelé par BOURQUELOT : *indice de réduction enzymolytique*. Il représente le nombre de milligrammes de sucre réducteur formé dans 100 cm³ de liquide, pour un retour de la déviation de 1° observé au tube de 2 décimètres. Cette constante est de 603 pour le saccharose. Il convient cependant de ne pas lui attribuer une valeur absolue. Certains sucres, partiellement hydrolysables par l'invertine, donnent souvent un indice voisin de celui du saccharose. Seule, l'extraction du sucre à l'état

cristallisé permet de déterminer avec certitude la nature de l'holoside hydrolysable par l'invertine.

Action de l'émulsine.

L'action de l'invertine étant terminée, on détruit le ferment en chauffant le liquide, au bain-marie bouillant et en vase clos, pendant 20 minutes. Après refroidissement, le liquide est filtré, additionné d'émulsine dans la proportion de 0 gr. 25 pour 100, et remis à l'étuve à 30-35°. L'action fermentaire est suivie, comme précédemment, par des examens polarimétriques et par le dosage des matières réductrices. Si l'on constate, sous l'action de l'émulsine, un retour à droite en même temps qu'une augmentation des sucres réducteurs, on peut conclure à la présence d'un hétéroside hydrolysable par ce ferment.

Il peut se faire que la plante contienne, en même temps qu'un hétéroside, un sucre partiellement hydrolysable par l'invertine, tel que le raffinose, le stachyose, le verbascose, etc... Dans ce cas, en même temps qu'une augmentation des sucres réducteurs, on observe tout d'abord un retour de la déviation vers la droite, auquel fait suite un recul vers la gauche. Dans certains cas, le retour et le recul se superposent, de telle sorte que la déviation ne semble pas varier, alors qu'on observe seulement une augmentation des sucres réducteurs.

Ici encore, on calcule l'indice de réduction enzymolytique, correspondant à l'action de l'émulsine. Chaque hétéroside possédant un indice caractéristique, il est parfois possible de prévoir la nature du principe contenu dans la plante.

La présence d'un hétéroside peut être également mise en évidence, en faisant agir sur la solution extractive une poudre fermentaire. La poudre fermentaire s'obtient en passant au hachoir 50 gr. de plante fraîche et en épuisant la pulpe obtenue par de l'alcool à 90°. Le marc est ensuite essoré, lavé à l'alcool et à l'éther, puis desséché dans le vide sulfurique. Il est ensuite pulvérisé très finement et tamisé de façon à obtenir une poudre fine et homogène.

Recherche des hétérosides hydrolysables par la rhamnodiastase.

Certains hétérosides peuvent être mis en évidence par la rhamnodiastase, en suivant la technique de BRIDEL et CHARAUX (7).

Préparation de la rhamnodiastase.

La rhamnodiastase est un produit fermentaire extrait des graines du *Rhamnus utilis* L. : 250 gr. de fruits de *Rhamnus utilis* sont mis à macérer dans de l'eau pendant 24 heures et tamisés afin de séparer les graines. Celles-ci sont broyées au moulin, et la poudre grossière ainsi obtenue est tamisée, afin d'éliminer la majeure partie de l'épisperme coriace et brunâtre. Le reste de l'amande est alors finement broyé et le produit lixivié à l'éther pour éliminer l'huile et la matière colorante qu'il renferme. La poudre est ensuite desséchée à l'air libre, puis mise à macérer, pendant 12 heures, dans trois fois son poids d'eau thymolée. Après expression et filtration, on ajoute au filtrat quatre fois son volume d'alcool à 95°, afin de précipiter la diastase.

Le précipité est recueilli, lavé à l'alcool à 95° et à l'éther, puis séché dans le vide sulfurique.

La rhamnodiastase renferme plusieurs ferments susceptibles d'exercer leur action sur certains hétérosides hydrolysables, par les acides étendus, en plusieurs molécules d'oses (glucose, galactose, rhamnose, xylose). L'hydrolyse n'est cependant que partielle, les molécules de glucose restant combinées sous la forme de glucides complexes.

L'action de la rhamnodiastase est donc plus étendue que celle de l'émulsine, qui n'hydrolyse que les hétérosides proprement dits. Son action est toutefois moins spécifique que celle de l'émulsine.

La rhamnodiastase s'emploie comme l'émulsine, mais en moins forte quantité : il suffit d'ajouter 0 gr. 05 à 0 gr. 10 pour 100 cm³ de liquide sur lequel on a fait agir au préalable l'invertine. Son action est généralement terminée après 48 heures de contact et se manifeste par un retour à droite de la déviation polarimétrique et par une augmentation des sucres réducteurs.

Dosage des matières amylacées.

Pour doser les matières amylacées dans les organes souterrains du *G. silvaticum*, j'ai eu recours à la technique employée par BOURQUELOT et BRIDEL (5) pour doser l'amidon dans les tubercules de *Dioscorea Macabiha*, et par P. GILLOT (12) pour suivre les variations des matières amylacées dans les différents organes des mercuriales.

J'ai utilisé le marc résultant de l'épuisement des plantes par l'alcool bouillant. Ce résidu, ayant été traité

par un alcool de titre alcoolique élevé, renferme toutes les substances glucidiques insolubles dans ce dissolvant, notamment les matières amylacées. Il suffit, dès lors, de le pulvériser finement et entièrement et de prélever une quantité de poudre correspondant à 10 gr. d'organe frais. Cette poudre est introduite dans un erlen avec 50 à 60 cm³ d'eau et le mélange est porté à l'ébullition pendant quelques minutes, afin d'obtenir un empois que l'on abandonne au refroidissement et que l'on additionne de toluène. Pour effectuer la saccharification diastasique des matières amylacées, j'ai eu recours à la poudre de pancréas préconisée par M^{lle} C. BOURDOUIL (2). L'empois préparé dans les conditions indiquées précédemment fut additionné de 0 gr. 50 de poudre de pancréas et mis à l'étuve à 40° en même temps qu'un empois de fécule de pomme de terre destiné à servir de témoin. L'empois de comparaison fut obtenu en faisant bouillir 1 gr. de fécule pure, lavée, séchée et d'humidité connue, avec 100 gr. d'eau. Après 5 jours d'action diastasique, les liquides du témoin et de l'essai furent filtrés et déféqués. La quantité de sucre réducteur formé dans les deux cas fut dosée et exprimée en glucose. Par comparaison, il fut facile de calculer la teneur des organes traités en amidon anhydre.

RESULTATS OBTENUS

A. — COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE

Les résultats de mes différentes analyses permettent d'établir, comme suit, la composition élémentaire moyenne du rhizome de *G. silvaticum* :

Eau	67,00
Matières minérales	1,55
Sucres réducteurs	1,26
Sucres hydrolysables	1,27
Matières amylacées	4,06
— protéiques	1,37
— tanniques	12,97
— grasses et résineuses	0,25
Acides gallique et ellagique	0,15
Cellulose	10,12

B. — COMPOSITION GLUCIDIQUE

Les divers échantillons de *Geranium silvaticum* destinés aux analyses furent tous récoltés dans une même station, située à Gerbépai (Vosges), à une altitude de 630 mètres. Les plantes furent arrachées avec soin en fin de journée et transportées à Nancy où elles furent stabilisées le lendemain matin par l'alcool bouillant.

Les glucides que j'ai eu l'occasion d'étudier dans le *Geranium silvaticum* peuvent être classés en trois groupes :

- 1° Les oses (sucres réducteurs initiaux) ;
- 2° Les sucres hydrolysables par l'invertine ;
- 3° Les matières amylacées.

Mes premiers essais biochimiques ont porté sur les parties aériennes et souterraines de la plante récoltées en juin 1932, au moment de la floraison. Dans cet essai, l'invertine et l'émulsine ont été ajoutées directement dans la solution extractive, sans défécation préalable. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant et correspondent à 100 gr. d'organes frais.

RÉCOLTE DU 15 JUIN 1932		TIGES feuillées	RHIZOMES et racines
Déviation . . .	{ Initiale	+ 1° 6'	+ 13'
	{ Après invertine . .	+ 5'	— 56'
	{ Après émulsine . .	+ 6'	— 59'
Sucre réducteur .	{ Initial	1 gr. 800	0 gr. 764
	{ Après invertine . .	2 gr. 250	1 gr. 610
	{ Après émulsine . .	2 gr. 362	1 gr. 676
Recul provoqué par l'invertine		1° 1'	1° 9'
Sucre réducteur formé par l'invertine.		0 gr. 450	0 gr. 846
Indice (invertine).		442	735
Recul provoqué par l'émulsine		»	3'
Sucre réducteur formé par l'émulsine.		0 gr. 112	0 gr. 066

L'examen de ce tableau montre que les solutions extractives, sous l'action de l'invertine, subissent un recul très net vers la gauche. Mais l'indice de réduction obtenu sous l'influence de ce ferment ne permet pas d'affirmer que les sucres hydrolysables existant dans les organes de la plante sont constitués uniquement par du saccharose.

L'émulsine n'a déterminé aucun retour à droite. Au contraire, elle a provoqué un léger recul de la déviation vers la gauche et une augmentation concomitante des sucres réducteurs.

La poudre fermentaire de géranium, mise en contact pendant six jours avec les solutions extractives, dans la proportion de 1 %, n'a donné lieu à aucun changement.

Il semble donc permis de conclure à l'absence d'hétéroside hydrolysable par l'émulsine ou par les diastases contenues dans la plante.

Un essai fut également effectué avec la rhamno-diastase, mais sans résultat positif. Le *Geranium silvaticum* ne semble donc pas renfermer d'hétéroside hydrolysable par ce produit fermentaire.

C. — EXTRACTION DU SUCRE HYDROLYSABLE PAR L'INVERTINE

Comme on le verra plus loin, les essais biochimiques effectués au cours de la végétation annuelle du *Geranium silvaticum* indiquaient qu'il y avait intérêt à utiliser, pour l'isolement du sucre hydrolysable, des rhizomes récoltés en décembre ou en janvier. J'ai donc arraché, à la fin de décembre 1933, 3 kilogrammes d'organes souterrains qui furent stabilisés dès le lendemain de la récolte et épuisés, à différentes reprises, par de l'alcool bouillant.

Les solutions alcooliques furent concentrées à basse température, jusqu'à obtention d'un résidu sirupeux qui fut dissous dans de l'eau tiède. Cette solution fut alors déféquée par le sous-acétate de plomb, puis soumise à un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré. Après élimination du plomb et filtration, le liquide fut

concentré dans le vide, à une température inférieure à 40°, afin de chasser l'hydrogène sulfuré et l'acide acétique.

L'extrait obtenu à la suite de ces manipulations fut dissous dans 500 cm³ d'eau distillée, et le liquide sursaturé d'hydrate de baryum. La solution barytique fut alors additionnée successivement de 1/2, 1, 2 et 3 volumes d'alcool à 95°, afin d'obtenir une précipitation fractionnée de tous les composés barytiques formés. Les différents précipités furent décomposés avec précaution par l'acide sulfurique dilué, et les liquides sucrés examinés au polarimètre. Les pouvoirs rotatoires correspondants furent calculés d'après l'extrait sec obtenu, diminué de la quantité de cendres. Or, de tous ces fractionnements, le plus élevé atteignait à peine $(\alpha)_D = +30^\circ$; chiffre nettement inférieur au pouvoir rotatoire du saccharose.

La solution sucrée correspondante fut alors concentrée jusqu'à résidu sec. Celui-ci fut épuisé, à l'ébullition et en présence de noir animal, par de l'alcool à différents titres : 90°, 85°, et 80°, puis les solutions alcooliques furent abandonnées au repos. Les deux dernières reprises n'ont fourni, même après 8 mois, qu'une cristallisation insignifiante. Seule, la première laissa déposer, très lentement, environ 1 gr. de cristaux. Ceux-ci furent lavés soigneusement avec de l'alcool à 90° et séchés sous l'exsiccateur à acide sulfurique.

Le sucre isolé a été identifié par son pouvoir rotatoire, l'hydrolyse par l'invertine, et la détermination de son indice de réduction par ce produit fermentaire.

En solution aqueuse, il possède un pouvoir rotatoire égal à :

$$(\alpha)_D = + 66^{\circ}, 1$$

($p = 0$ gr. 605; $v = 20$; $l = 2$; $\rho = + 4^{\circ}$.)

La solution ayant servi à déterminer le pouvoir rotatoire fut additionnée de 0 gr. 10 d'invertine et abandonnée à l'étuve à 35° . Au bout de trois jours, la déviation était passée de $+ 4^{\circ}$ à $- 1^{\circ} 12'$, soit un retour vers la gauche de $5^{\circ} 12'$.

Cette même solution, qui n'était pas réductrice avant l'action de l'invertine, renfermait alors 0 gr. 630 de sucre réducteur.

Soit un indice de réduction enzymolytique de 609 (théorie : 603).

Ces résultats permettent de conclure que le sucre hydrolysable emmagasiné dans les organes de réserve du *Geranium silvaticum* est constitué par le saccharose.

CHAPITRE II

VARIATIONS ET MIGRATIONS DES GLUCIDES AU COURS DE LA VÉGÉTATION ANNUELLE DU « *G. SILVATICUM* » L.

Je me suis efforcée de suivre, au cours de l'évolution annuelle de la plante, les variations de trois sortes de glucides :

- 1^o Les *oses* (sucres réducteurs initiaux) ;
- 2^o Les *sucres hydrolysables* par l'invertine ;
- 3^o Les *matières amylacées*.

Ainsi que je l'ai signalé au début de ce travail, les organes de réserve du *G. silvaticum* sont constitués par un rhizome épais et ramifié, pourvu de racines adventives bien développées.

Au début du printemps, les bourgeons expectants formés en été sur le rhizome se développent et donnent des tiges feuillées dont l'accroissement se poursuit très rapidement. La floraison a lieu de la fin de mai au début de juin et la fructification au commencement de juillet. En août, parfois même fin juillet, l'appareil aérien entre dans une phase de déclin. Les tiges

feuillées prennent une teinte automnale et se dessèchent. On voit alors apparaître de jeunes rameaux aériens, généralement peu nombreux et peu développés, qui prolongent la végétation herbacée jusqu'à la fin de septembre. A cette époque commence la période de vie souterraine de la plante.

On peut donc diviser le cycle végétatif du *G. silvaticum* en quatre périodes :

- 1^o Constitution rapide de l'appareil aérien : avril-mai ;
- 2^o Période d'activité assimilatrice : juin-juillet ;
- 3^o Déclin de la végétation aérienne : août-septembre ;
- 4^o Période de vie uniquement souterraine : octobre à mars.

Afin qu'aucune phase importante de la végétation ne passe inaperçue, j'ai analysé les organes hypogés périodiquement, d'avril 1933 à mai 1934 ; les échantillons ont tous été récoltés à Gerbépal (Vosges).

Le *Geranium silvaticum* étant très riche en composés tanniques, et ceux-ci pouvant retarder les actions fermentaires, comme l'ont montré Em. BOURQUELOT et M^{lle} FICHTENHOLZ (6), j'ai précipité ces substances par le sous-acétate de plomb. Après élimination de l'excès de plomb par un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré, le liquide a été filtré et concentré dans le vide à une température inférieure à 40°. L'acide acétique a été éliminé en prolongeant la distillation et en additionnant la solution extractive, à plusieurs reprises, de petites quantités d'alcool. Le résidu a été finalement repris par une quantité d'eau thymolée telle que 1 cm³ de

liquide corresponde à 1 gr. d'organe frais. J'ai appliqué cette technique à toute la série de mes essais biochimiques.

Mais, malgré la défécation préalable, j'ai obtenu des solutions colorées ne pouvant être examinées directement au polarimètre. J'ai donc dû ajouter à tous les liquides 0 gr. 50 de noir animal pour 100 cm³, et agiter le tout jusqu'à décoloration.

Les résultats de mes essais ont été consignés dans les tableaux suivants, que j'ai fait partir d'avril, époque de la reprise de la végétation aérienne du *G. silvaticum*.

PREMIÈRE PÉRIODE VÉGÉTATIVE

Constitution de l'appareil aérien.

TABEAU I.

RÉCOLTE DU 22 AVRIL 1933		TIGES feuillées	RHIZOMES et racines
Déviation . . .	Initiale	— 30'	+ 6'
	Après invertine . .	— 1° 40'	— 1° 20'
Sucre réducteur .	Initial	0 gr. 504	1 gr. 037
	Après invertine . .	1 gr. 252	1 gr. 905
Recul provoqué par l'invertine		1° 10'	1° 26'
Sucre réducteur formé par l'invertine.		0 gr. 748	0 gr. 868
Indice (invertine).		649	605
Saccharose		0 gr. 710	0 gr. 824
Matières amylacées		—	2 gr. 69

La récolte correspondant au tableau I a été effectuée tout au début de la végétation aérienne. Les feuilles, encore peu nombreuses, n'atteignaient que 10 à 15 centimètres de hauteur.

Les résultats mentionnés dans le tableau II ont été obtenus au moment où les tiges feuillées avaient presque atteint leur complet développement. L'examen des deux tableaux montre que la proportion des sucres réducteurs et hydrolysables, déjà faible au moment du départ de la végétation aérienne, va en diminuant au fur et à mesure que se développe l'appareil foliacé. Il en est de même de la réserve amylacée.

TABLEAU II

RÉCOLTE DU 17 MAI 1933		TIGES feuillées	RHIZOMES et racines
Déviatiou	{ Initiale	— 52'	— 6'
	{ Après invertine	— 1° 4'	— 1° 4'
Sucre réducteur.	{ Initial	0 gr. 484	0 gr. 835
	{ Après invertine	0 gr. 604	1 gr. 490
Recul provoqué par l'invertine		12'	58'
Sucre réducteur formé par l'invertine.		0 gr. 120	0 gr. 655
Indice (invertine).		604	677
Saccharose		0 gr. 114	0 gr. 622
Matières amylacées		—	1 gr. 89

DEUXIÈME PÉRIODE VÉGÉTATIVE

Activité assimilatrice.

Au moment de la récolte du 10 juin, la plante avait atteint son complet développement. Les tiges feuillées mesuraient 50 à 60 centimètres de hauteur et portaient des fleurs.

Dans les parties aériennes, la déviation initiale, de lévogyre qu'elle était, est devenue dextrogyre. La

proportion de sucres hydrolysables n'a pas varié sensiblement ; par contre, la teneur en oses a triplé.

TABLEAU III.

RÉCOLTE DU 10 JUIN 1933		TIGES feuillées	RHIZOMES et racines
Déviatiou . . .	{ Initiale	+ 18'	— 12'
	{ Après invertine . .	+ 2'	— 1° 12'
Sucre réducteur .	{ Initial	1 gr. 473	1 gr. 041
	{ Après invertine . .	1 gr. 638	1 gr. 632
Recul provoqué par l'invertine		16'	1°
Sucre réducteur formé par l'invertine .		0 gr. 165	0 gr. 591
Indice (invertine)		616	591
Saccharose		0 gr. 156	0 gr. 562
Matières amylacées		—	2 gr. 94

Dans les organes souterrains, la proportion des oses est restée stationnaire, tandis que la quantité de saccharose a subi une nouvelle diminution par suite de l'accroissement rapide des tiges feuillées et de la floraison. L'activité chlorophyllienne commence à se traduire par une augmentation des matières amylacées.

TABLEAU IV

RÉCOLTE DU 12 JUILLET 1933		TIGES feuillées	RHIZOMES et racines
Déviatiou . . .	{ Initiale	+ 40'	+ 40'
	{ Après invertine . .	+ 10'	— 52'
Sucre réducteur .	{ Initial	1 gr. 942	0 gr. 625
	{ Après invertine . .	2 gr. 261	1 gr. 540
Recul provoqué par l'invertine		30'	1° 32'
Sucre réducteur formé par l'invertine .		0 gr. 319	0 gr. 915
Indice (invertine)		638	596
Saccharose		0 gr. 303	0 gr. 869
Matières amylacées		—	6 gr. 04

Les résultats consignés dans le tableau IV correspondent à une époque où la plante est en fruits.

A ce moment, on observe dans les tiges feuillées une augmentation notable des sucres réducteurs et du saccharose. La déviation dextrogyre des solutions extractives s'accroît et persiste après l'action de l'invertine.

Dans les parties souterraines, on constate une diminution des oses et une augmentation sensible du saccharose. La déviation initiale des solutions extractives devient à ce moment dextrogyre, et la quantité d'amidon s'accroît rapidement.

TROISIÈME PÉRIODE VÉGÉTATIVE

Déclin de la végétation aérienne.

La récolte du 20 août (*tableau V*) a été effectuée à un moment où la végétation était anormale. Les tiges fructifères étaient brunes, complètement desséchées. Quelques pieds possédaient de jeunes tiges feuillées mesurant 15 à 20 centimètres de hauteur, ressemblant à celles du printemps. Elles étaient très peu nombreuses et il a été difficile d'en obtenir 90 gr. contre 700 gr. d'organes souterrains.

Ces jeunes tiges feuillées ont fourni des solutions extractives lévogyres. Elles renferment peu de sucres réducteurs et peu de saccharose. Leur composition glucidique se rapproche donc beaucoup de celle des organes aériens récoltés en mai.

TABLEAU V

RÉCOLTE DU 20 AOUT 1933		TIGES feuillées	RHIZOMES et racines
Déviatiou	Initiale	— 30'	+ 20'
	Après invertine	— 52'	— 56'
Sucre réducteur	Initial	0 gr. 567	1 gr. 004
	Après invertine	0 gr. 754	1 gr. 730
Recul provoqué par l'invertine		22'	1° 16'
Sucre réducteur formé par l'invertine		0 gr. 187	0 gr. 726
Indice (invertine)		511	574
Saccharose		0 gr. 177	0 gr. 689
Matières amylacées		—	4 gr. 64

Dans les parties souterraines, on remarque une augmentation des oses, mais une diminution brusque du saccharose, et surtout de l'amidon, dont la proportion passe de 6 gr. à 4 gr. 64. Cet affaiblissement des réserves déjà accumulées dans le rhizome résulte de la reprise anormale de la végétation herbacée.

TABLEAU VI

RÉCOLTE DU 15 SEPTEMBRE 1933		RHIZOMES et racines
Déviatiou	Initiale	+ 40'
	Après invertine	— 40'
Sucre réducteur	Initial	0 gr. 177
	Après invertine	0 gr. 968
Recul provoqué par l'invertine		1° 20'
Sucre réducteur formé par l'invertine		0 gr. 791
Indice (invertine)		593
Saccharose		0 gr. 751
Matières amylacées		10 gr. 63

La récolte du 15 septembre (*tableau VI*) correspond à la fin de la végétation herbacée, la plante ne possédant plus que quelques tiges brunâtres. Celles-ci ne portaient que des feuilles complètement sèches ou étaient même totalement dépourvues de feuilles.

C'est à ce moment que la proportion des oses se trouve réduite à son minimum et que l'accumulation des matières amylacées atteint son maximum. La teneur en saccharose s'est accrue légèrement.

QUATRIÈME PÉRIODE VÉGÉTATIVE

Vie uniquement souterraine.

Au cours de la vie souterraine du *G. silvaticum*, j'ai effectué des récoltes mensuelles dont les résultats sont groupés dans le *tableau VII* ci-contre.

Les analyses effectuées au cours de la période de vie souterraine montrent que la proportion des oses passe brusquement du simple au quadruple en octobre. Elle augmente ensuite régulièrement et atteint sensiblement son maximum en janvier. Elle reste alors stationnaire jusqu'à la fin de mars.

La quantité de saccharose, qui avait subi peu de variations jusqu'en octobre, se trouve doublée fin novembre et quadruplée fin décembre.

Pendant que s'accroît la teneur en saccharose, la proportion d'amidon diminue des trois quarts et atteint son minimum en décembre-janvier, ce qui indique qu'il y a, au début de l'hiver, transformation d'amidon en saccharose. Par contre, on observe, en février-mars,

TABEAU VII

RÉSULTATS pour 10 grammes d'organes frais		20 OCTOBRE 1933	21 NOVEMBRE 1933	28 DÉCEMBRE 1933	26 JANVIER 1934	22 FÉVRIER 1934	23 MARS 1934
Déviation.	{ Initiale	+ 40'	+ 1° 50'	+ 2° 44'	+ 2° 36'	+ 1° 2'	+ 1° 4'
	{ Après invertine.	- 40'	- 44'	- 1° 16'	- 2°	- 1° 26'	- 1° 54'
Sucre réducteur.	{ Initial	0 gr. 747	1 gr. 218	1 gr. 494	2 gr. 400	2 gr. 283	2 gr. 229
	{ Après invertine.	1 gr. 470	2 gr. 725	4 gr. 028	5 gr. 121	3 gr. 677	4 gr. 022
Recul provoqué par l'invertine		1° 20'	2° 34'	4°	4° 36'	2° 28'	2° 58'
Sucre réducteur formé par l'invertine		0 gr. 723	1 gr. 507	2 gr. 534	2 gr. 721	1 gr. 394	1 gr. 793
		542	587	633	591	566	604
Indice (invertine)							
Saccharose		0 gr. 686	1 gr. 431	2 gr. 406	2 gr. 585	1 gr. 324	1 gr. 703
Matières amylacées.		6 gr. 16	5 gr. 61	1 gr. 27	1 gr. 62	2 gr. 92	2 gr. 47

une diminution très nette de ce dernier, en même temps qu'une augmentation concomitante des matières amy-lacées. Il semble donc qu'à la fin de la période de vie souterraine le sucre hydrolysable soit partiellement utilisé à la synthèse de l'amidon.

Cette transformation du saccharose en amidon a été signalée par un certain nombre d'auteurs, notamment par P. GILLOT et H. WIOLAND (15). Elle semble se produire à la fin de la période de vie souterraine, lorsque la teneur en sucre hydrolysable a atteint son maximum.

CHAPITRE III

LES COMPOSÉS TANNIQUES DU « G. SILVATICUM »

Le *Geranium silvaticum* renferme une certaine quantité d'acide gallique et d'acide ellagique à l'état libre. Il contient, en outre, une proportion considérable de tanin dont l'étude a été faite par P. GILLOT et Y. TUCAKOV (14). Nous croyons utile de résumer ici les résultats auxquels ont abouti leurs recherches sur les tanins du *Geranium pratense* et du *Geranium silvaticum*.

Préparation.

L'extraction des tanins fut effectuée en partant d'organes fraîchement récoltés et en parfait état, et en utilisant, comme matière première, des rhizomes ne présentant aucune trace de rouge tannique.

Les organes furent divisés en fragments, à l'aide d'un couteau à lame inoxydable, et immergés immédiatement dans de l'eau distillée bouillie contenant 1 gr. 50 à 2 gr. $\frac{0}{100}$ d'acide oxalique. Après quarante-huit heures de macération en vase clos, ils furent broyés dans un mortier de verre, en présence de sable lavé, et la poudre obtenue fut lixiviée d'abord par l'eau froide acidulée, puis par l'eau chaude.

Les solutions extractives furent soumises à des précipitations fractionnées par l'acétate neutre de plomb et les fractions moyennes décomposées par l'hydrogène sulfuré. Les liqueurs correspondantes, après avoir été débarrassées de l'hydrogène sulfuré et de l'acide acétique par distillation dans le vide, furent lavées à l'éther éthylique, puis évaporées sous pression réduite et à basse température. Les extraits tanniques obtenus furent dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool, et les solutions alcooliques additionnées d'un grand volume d'éther. Les tanins ainsi précipités furent lavés avec de l'éther, repris par un peu d'eau distillée, desséchés dans le vide sulfurique et pulvérisés.

Toutes les opérations destinées à la purification des tanins furent faites dans le minimum de temps et à très basse température.

Propriétés.

Les tanins obtenus à la suite de ces manipulations se présentent en poudres brun-rougeâtre, amorphes, inodores, de saveur astringente. Ils sont solubles dans l'eau avec laquelle ils donnent des solutions limpides, acides à l'hélianthine (pH : 3,1 à 4,4). Ils sont également solubles dans l'alcool, l'acétone hydratée, très peu solubles dans l'éther éthylique.

Ils conservent leurs propriétés en ampoules scellées, ou en flacons colorés et parfaitement bouchés. Mais lorsqu'ils ont été exposés pendant un certain temps à la lumière et à l'humidité, ils deviennent partiellement insolubles et fournissent des solutions aqueuses plus ou moins troubles.

Réactions qualitatives.

Les tanins isolés ont été soumis à différents essais, notamment à celui de STIASNY au formol chlorhydrique, et à la série des réactions de PROCTER. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

RÉACTIONS	G. pratense	G. silvaticum
Formol chlorhydrique	Précipité incomplet après 30 minutes d'ébullition.	Précipité incomplet après 30 minutes d'ébullition.
Eau bromée . . .	Pas de précipité.	Précipité se formant très lentement.
Acide nitreux . .	Coloration rouge Bordeaux passant au bleu.	Coloration rouge Bordeaux passant au bleu.
Alun de fer . . .	Coloration bleu foncé.	Coloration bleu foncé.
Sulfate de cuivre et ammoniacque.	Précipité insoluble dans un excès d'ammoniacque.	Précipité insoluble dans un excès d'ammoniacque.
Eau de chaux . .	Précipité rose brunâtre.	Précipité rose brunâtre.
Copeau de sapin .	Pas de coloration violette.	Pas de coloration violette.
Cyanure de potassium	Coloration rose passant au rouge, disparaissant puis réapparaissant par agitation.	Coloration rose passant au rouge, disparaissant puis réapparaissant par agitation.
Bichromate de potassium	Précipité brun chocolat se formant lentement.	Précipité brun chocolat se formant lentement.
Acétates de plomb	Précipité de couleur crème.	Précipité de couleur crème.
Sels d'alcaloïdes .	Précipité blanchâtre.	Précipité blanchâtre.

Produits de dégradation.

La caractérisation des tanins a été complétée en les soumettant à la distillation sèche, ainsi qu'à l'action des acides minéraux et des alcalis à chaud.

Décomposition pyrogénée.

Desséchés, puis chauffés progressivement au bain de sable jusqu'à 180°-200°, les tanins ont donné soit du pyrogallol (Géranium des prés), soit un mélange de pyrogallol et de pyrocatechine (Géranium des bois).

Hydrolyse par les acides.

Sous l'influence de l'acide sulfurique à 5 % et à chaud, les tanins des géraniums ont fourni des sucres réducteurs, des rouges tanniques et de l'acide ellagique.

Action des alcalis.

Traités par la potasse, à la température de 180°-190°, les rouges tanniques des géraniums ont fourni de l'acide protocatechique.

Le tableau suivant résume les produits de dégradation obtenus au cours de ces manipulations :

DÉCOMPOSITION	G. pratense	G. silvaticum
Par la chaleur . .	Pyrogallol.	Pyrocatechine + pyrogallol.
Par les acides . .	Rouge + sucre réducteur. Acide gallique + ac. ellagique.	Rouge + sucre réducteur. Acide gallique + ac. ellagique.
Par les alcalis . .	Acide protocatechique.	Acide protocatechique.

Nature et composition.

Les résultats qui précèdent montrent que les tanins des géraniums sont des tanins mixtes, c'est-à-dire des mélanges de tanin catéchique et de tanin pyrogallique.

P. GILLOT et Y. TUCAKOV ont déterminé la fraction catéchique des tanins isolés en se basant sur les propriétés des tannoformes qu'ils fournissent. En effet, en effectuant la réaction qualitative de STIASNY au formol chlorhydrique, ils ont constaté que le galloforme fourni par l'acide gallique, de même que les tannoformes des tanins pyrogalliques (noix de galle), sont solubles dans l'eau bouillante, tandis que les tannoformes des tanins catéchiques purs (tormentille) sont complètement insolubles. Dans les mêmes conditions, les tannoformes des tanins mixtes (chêne et géraniums) sont partiellement solubles.

Ces propriétés leur ont permis de titrer volumétriquement les tannoformes par la méthode chromique et de déterminer la teneur des tanins mixtes en tanin catéchique. La technique appliquée aux tanins des géraniums leur a fourni les résultats suivants :

Rhizome du Géranium des bois.

Le *Geranium silvaticum* renferme un tanin mixte, dont la fraction catéchique atteint 51,4 % dans le tanin isolé à l'état pur et 42,8 % seulement dans celui qui est contenu dans les rhizomes frais.

Rhizome du Géranium des prés.

Le *Geranium pratense* contient un tanin mixte, à prédominance pyrogallique. Le tanin isolé à l'état pur

renferme 19 % de tanin catéchique, tandis que celui des rhizomes frais n'en contient que 12,4 %.

On peut s'étonner, au premier abord, que les tanins isolés et purifiés soient plus riches en tanin catéchique que ceux qui sont contenus dans les organes frais. Cette anomalie s'explique par ce fait que la préparation des tanins mixtes exige des lavages et des précipitations par l'éther éthylique. Les tanins pyrogalliques étant plus solubles dans ce dissolvant que les tanins pyrocatechiques, l'écart observé est d'autant plus grand que la purification a été plus poussée.

VARIATIONS DES MATIÈRES TANNIQUES DANS LES ORGANES DE RÉSERVE DU « *G. SILVATICUM* » L.

Je me suis efforcée de suivre les variations que subissent les composés tanniques dans les organes souterrains du *G. silvaticum* au cours de la végétation annuelle. A cet effet, j'ai eu recours au procédé de titrage volumétrique des tanins par le mélange chromique (13), dont je rappellerai ci-dessous le mode opératoire.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Les organes végétaux ayant été épuisés à l'eau froide acidulée, puis à l'eau chaude, le tanin contenu dans la solution extractive est précipité à l'aide d'un réactif à l'acétate de zinc. Le tannate formé est centrifugé, lavé à l'eau ammoniacale, puis oxydé par une quantité déterminée de bichromate de potassium, en milieu sulfurique.

On dose l'excès d'acide chromique au moyen d'une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium. La quantité de bichromate employée, multipliée par un facteur de réduction approprié, donne la proportion de tanin contenue dans la prise d'essai.

MODE OPÉRATOIRE

1° Épuisement des organes végétaux.

Les organes, fraîchement récoltés, sont divisés grossièrement à l'aide d'un couteau à lame inoxydable. On en pèse 10 grammes dans un flacon à tare de forme cylindrique, bouchant à l'émeri. On recouvre immédiatement la substance avec de l'eau distillée bouillie, contenant 1 gr. 50 à 2 gr. pour 1.000 d'acide sulfurique. On ajoute quelques gouttes de toluène et on laisse en contact, en vase clos, pendant vingt-quatre heures (ou quarante-huit heures s'il s'agit d'organes lignifiés).

A ce moment, on décante la solution acide et on verse les organes dans un mortier de verre ; on les triture énergiquement avec quatre fois leur poids de sable lavé, calciné et tamisé (tamis n° 9). Le produit pulvérulent est alors introduit dans une allonge en verre de 250 centimètres cubes de capacité, dont la partie tubulaire est munie d'un ajutage en caoutchouc obturé avec une pince à vis. Après avoir tassé légèrement la masse et recouvert la surface d'une rondelle de papier, on procède à une lixiviation lente (10 gouttes à la minute), d'abord au moyen du liquide ayant servi à l'imbibition préalable, ensuite avec de l'eau acidulée.

Lorsque l'on a obtenu environ 100 centimètres cubes de soluté, on continue la lixiviation avec de l'eau distillée bouillie et neutre, afin d'éliminer l'acide contenu dans le marc, et on réunit les deux colatures. Au total, on emploie, approximativement, 150 parties de dissolvant pour 10 parties d'organes.

La percolation à froid ne permettant d'extraire que 65 à 70 % des tanins en présence, il est nécessaire de procéder, consécutivement, à un épuisement à chaud.

A cet effet, on ajuste l'allonge sur un entonnoir à filtration chaude de 1 litre 500 de capacité, dont on maintient la température au voisinage de 80°, et on procède à la lixiviation avec de l'eau bouillante. L'écoulement, d'abord très lent, doit ensuite être réglé à la cadence de 10 gouttes par minute, et on continue l'épuisement jusqu'à ce que la colature ne donne plus, à froid, qu'une coloration insignifiante avec l'alun de fer. Ce résultat exige généralement 250 centimètres cubes d'eau bouillante.

Les liquides extractifs obtenus à froid et à chaud sont réunis (1). Leur volume doit, autant que possible, ne pas excéder 400 centimètres cubes, ce qui correspond à 40 parties de colature pour une partie de substance à épuiser. Tandis que la lixiviation à froid fournit toujours des solutés limpides, l'épuisement à chaud donne des liqueurs plus ou moins troubles, surtout lorsque les organes sont riches en amidon. Il est donc nécessaire

(1) Dans le cas d'organes végétaux riches en amidon, il convient d'effectuer le mélange des deux liquides extractifs au moment même de la centrifugation, afin d'éviter toute perte de tanin.

de clarifier le mélange. Cette clarification ne doit pas être effectuée par filtration, en raison de la perte de tanin qui peut en résulter, mais par centrifugation.

2° Précipitation à l'état de tannate de zinc.

La précipitation du tanin par l'acétate de zinc est effectuée à froid (procédé CARPENI, modifié par SISLEY).

Réactif à l'acétate de zinc ammoniacal.

Afin d'éviter le brunissement et l'insolubilisation du tannate, que l'on observe lorsque la précipitation a lieu en milieu fortement ammoniacal, le réactif de CARPENI est remplacé par une solution répondant à la formule suivante :

Acétate de zinc cristallisé	40 grammes
Ammoniaque pure à 22° B. (d.=0,925)	80 centimètres cubes
Eau distillée Q. S. pour	1 litre

Ce réactif doit être conservé en flacons de petite capacité, bouchés à l'émeri.

Limite de concentration des solutions tanniques.

Les conditions expérimentales adoptées pour le titrage par oxydation chromique exigent que la prise d'essai renferme moins de 50 milligrammes de tanin. C'est entre 40 et 20 milligrammes que l'on obtient le maximum de précision ; c'est pourquoi, bien qu'il soit possible d'opérer sur des quantités moindres, il convient que les solutions extractives renferment sensiblement 0 gr. 20 à 0 gr. 40 % de tanin.

Pour apprécier approximativement la proportion de composés tanniques contenus dans la prise d'essai, on introduit dans une éprouvette graduée de 25 centimètres cubes et de 11 millimètres de diamètre, 10 centimètres cubes du liquide à titrer et 10 centimètres cubes de réactif à l'acétate de zinc. On agite et on abandonne au repos pendant deux heures. Les conditions optima se trouvent réalisées lorsque le précipité rassemblé au fond de l'éprouvette occupe un volume de 8 à 11 centimètres cubes.

En se guidant sur cet essai, il est facile d'amener, par dilution, les solutions trop riches en tanin à une teneur convenable.

Lorsque le précipité n'occupe qu'un volume de 5 à 6 centimètres cubes, ce qui correspond sensiblement à 0 gr. 10 - 0 gr. 15 % de composés tanniques, il convient d'effectuer, dans les conditions décrites ci-dessous, deux précipitations successives, portant chacune sur 10 centimètres cubes de soluté. Le précipité global est alors lavé à l'eau ammoniacale et oxydé dans les conditions habituelles.

Enfin, quand le volume du précipité indique une dilution vraiment trop considérable, il est nécessaire de concentrer la solution extractive en la distillant dans le vide à une température inférieure à 40°.

Conditions de la précipitation.

Dans un tube à centrifugation en verre Pyrex de 25 à 30 centimètres cubes de capacité (6 centimètres de hauteur et 3 centimètres de diamètre), on introduit 10 centimètres cubes de la solution tannique. On ajoute

10 centimètres cubes de réactif zincique, on mélange à l'aide d'un petit agitateur en verre et, immédiatement, on centrifuge pendant deux ou trois minutes. On décante soigneusement la liqueur surnageante, puis on ajoute 20 centimètres cubes d'eau ammoniacale à 5 % (5 grammes d'ammoniaque pure pour 100 grammes d'eau distillée). On met le précipité en suspension, au moyen de l'agitateur, et on renouvelle la centrifugation. On élimine l'eau ammoniacale par décantation et on lave l'extérieur du tube avec un peu d'eau distillée. Le précipité de tannate de zinc est alors soumis à l'oxydation chromique.

3° Oxydation du tannate de zinc par le mélange chromique.

En 1920, H. CORDEBARD (9) a imaginé une méthode de dosage des composés organiques basée sur leur oxydation par le mélange chromique, méthode qu'il perfectionna en 1928 (10).

Le procédé consiste à oxyder la substance à doser à une température voisine de 140°, dans un mélange contenant, en volume, 50 % d'acide sulfurique pur et un excès de bichromate de potassium. L'excès d'acide chromique, non réduit pendant l'opération, est déterminé au moyen d'une solution décimormale de sulfate de fer et d'ammonium, en utilisant le ferri-cyanure de potassium comme indicateur externe.

Réactifs.

Les réactifs employés sont les suivants :

1° Solution normale de bichromate de potassium renfermant, par litre, 49 gr. 03 de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ cristallisé et

pur. Un litre de cette solution est susceptible de fournir 8 grammes d'oxygène lors de sa réduction ;

2^o Solution décimormale de sulfate ferreux ammoniacal, obtenue de la façon suivante : dans un matras jaugé de 1 litre, on introduit 500 centimètres cubes d'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air ; on ajoute 200 centimètres cubes d'acide sulfurique à 20 % (en volume) et une pincée de bicarbonate de sodium. Après décomposition complète du bicarbonate, on ajoute 39 gr. 20 de sulfate de fer (II) et d'ammonium : $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe} (\text{NH}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ (sel de Mohr). On bouche le matras et on agite, de temps en temps, jusqu'à dissolution. On complète alors à 1 litre avec de l'eau distillée, bouillie et refroidie à l'abri de l'air (1) ;

3^o Acide sulfurique concentré, chimiquement pur, exempt de matières organiques ;

4^o Nitrate d'argent cristallisé ;

5^o Solution de ferricyanure de potassium à 1 % fraîchement préparée.

Mélange argento-sulfo-chromique.

Le mélange argento-sulfo-chromique destiné à l'oxydation est préparé, extemporanément, en mélangeant :

Un volume de solution N de bichromate ;

Un volume d'acide sulfurique pur ;

Une quantité de nitrate d'argent cristallisé destinée à fournir une proportion de bichromate d'argent plus que suffisante pour oxyder l'acide acétique pouvant se former.

(1) Le titre de cette solution doit être contrôlé périodiquement.

Matériel.

Le matériel se compose d'un ballon en verre Pyrex à fond plat, de 300 centimètres cubes de capacité, dont le col, large et rodé, s'adapte très exactement à un réfrigérant vertical en verre Pyrex, possédant 5 boules et mesurant 60 centimètres de hauteur.

*Conditions de l'oxydation par le mélange
argento-sulfo-chromique.*

On dispose, dans le ballon réservé à l'oxydation, 10 centimètres cubes de solution N de bichromate de potassium et 0 gr. 30 de nitrate d'argent cristallisé. On introduit avec précaution le tube à centrifugation contenant le tannate de zinc. On lave l'agitateur utilisé au cours de la précipitation, ainsi que les parois du ballon, avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 %, et on adapte au réfrigérant ascendant. Par l'entonnoir de ce dernier, on verse 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, lentement et en imprimant au ballon un mouvement de va-et-vient. On porte alors le mélange, pendant dix minutes, à une ébullition aussi douce que possible, au moyen d'un petit brûleur à gaz.

Après cessation du chauffage, on fait refroidir le ballon dans un courant d'eau. On transvase son contenu dans un matras jaugé de 100 centimètres cubes bouchant à l'émeri, puis on lave, à plusieurs reprises, le ballon et le tube qu'il renferme avec de l'eau distillée. Après refroidissement complet, on complète à 100 centimètres cubes. La solution doit présenter une teinte jaune-verdâtre, avec reflets rougeâtres par transparence, ce qui indique un excès d'acide chromique (1).

(1) Il est indispensable d'utiliser un matériel exempt de matières organiques et de l'acide sulfurique rigoureusement pur.

4° Détermination de l'excès d'acide chromique.

10 centimètres cubes de la dilution précédente, exactement mesurés, sont introduits dans une fiole conique de 200 centimètres cubes et additionnés de 50 à 60 centimètres cubes d'eau distillée. On ajoute quelques cristaux de chlorure de sodium, destinés à précipiter l'excès d'argent et à empêcher la formation de ferricyanure d'argent, dont la coloration orangée nuirait à la sensibilité du virage. On verse alors dans le mélange la solution N/10 de sulfate ferreux jusqu'à apparition d'une teinte vert-bleu très franche, laquelle indique que le terme de la réaction approche.

A partir de ce moment, on termine l'opération à la touche. A cet effet, on dépose, sur une plaque de porcelaine vernissée, quelques gouttes de la solution récente de ferricyanure de potassium; on continue alors à faire tomber, goutte à goutte, la solution N/10 de sulfate ferreux. Après chaque addition, on prélève une goutte du mélange à l'aide d'un agitateur en verre et on la transporte sur l'une des gouttelettes de ferricyanure. Dès qu'il y a une trace de sulfate ferreux en excès, le mélange des deux gouttes prend une teinte bleu-verdâtre. C'est le terme de la réaction. Si, ayant opéré sur le dixième de la prise d'essai, on utilise n centimètres cubes de solution N/10 de sulfate ferreux, le volume de bichromate réduit est égal à $10-n$.

Pour calculer la quantité de tanin correspondante, il est nécessaire de multiplier ce volume par un facteur spécifique f , correspondant au tanin considéré. Le produit $(10-n) \times f$ donne la quantité de tanin contenue dans la prise d'essai.

5° Établissement du facteur de réduction.

Le facteur de réduction, c'est-à-dire le coefficient par lequel il convient de multiplier le nombre de centimètres cubes de solution N de bichromate employés, a été obtenu en soumettant à une oxydation préalable un tannate de zinc isolé du *G. silvaticum*. Le volume de bichromate employé pour 10 centigrammes de tanin étant de 15 cm³ 6, le facteur de réduction est égal à 0,0064.

L'application du procédé de titrage volumétrique par oxydation chromique m'a permis de suivre, dans le *Geranium silvaticum*, les variations des principes tanniques, en même temps que celles des matières glucidiques.

Toutes mes analyses ont été effectuées sur des organes frais, récoltés dans la station de Gerbéal et traités le lendemain matin. En effet, ainsi que l'a constaté Y. TUCAKOV (21), la dessiccation à l'air libre, même après stabilisation, est accompagnée d'une perte notable en tanin. Il est donc absolument nécessaire, pour obtenir des résultats exacts, d'effectuer l'épuisement des organes et leur analyse aussitôt après la récolte.

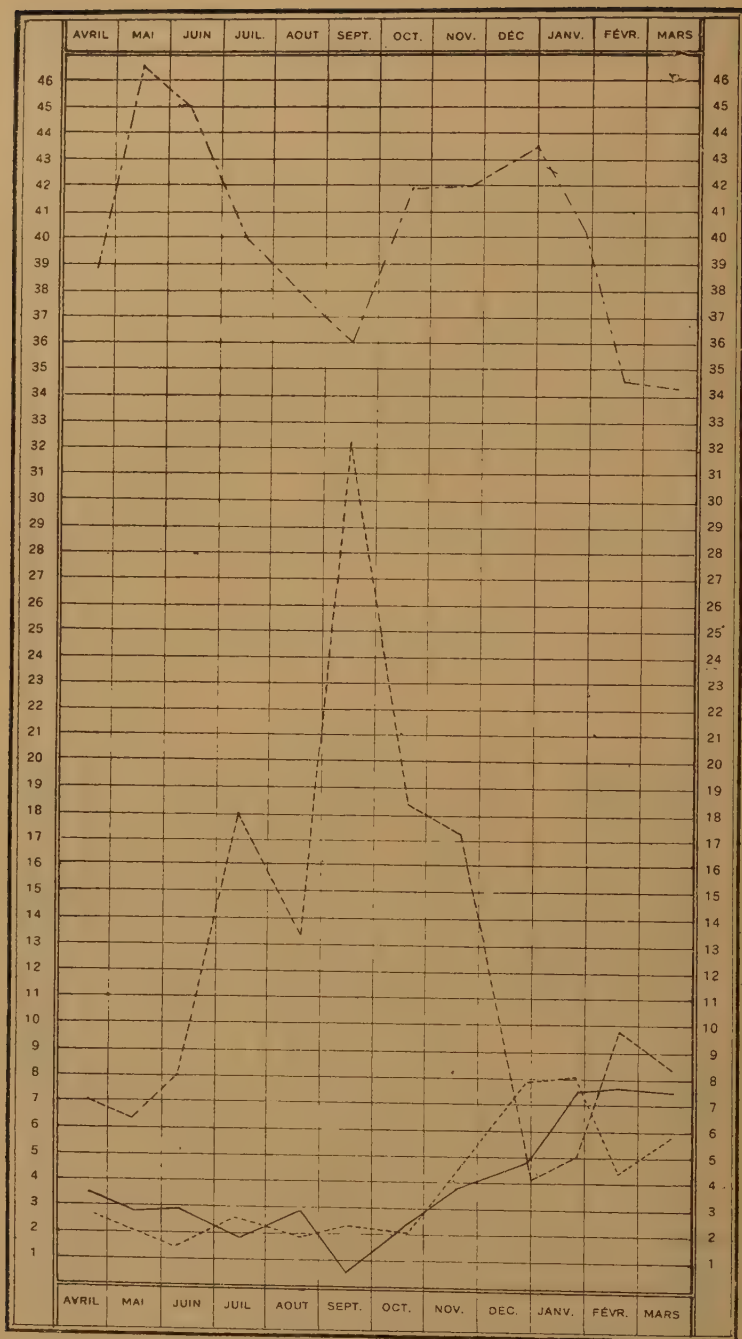
Les taux des glucides et des tanins ont été juxtaposés dans un même tableau et tous les résultats rapportés à 100 grammes de substance anhydre.

L'examen de ce tableau montre que la proportion des composés tanniques augmente brusquement au moment du départ de la végétation aérienne et atteint son maximum peu de temps avant la floraison. Elle diminue ensuite lentement pendant la période d'acti-

tivité assimilatrice (juin-juillet), et continue à régresser lors du déclin de la végétation aérienne. Au début de la période de vie souterraine, on constate que la teneur en tanin augmente brusquement. Cette augmentation étant accompagnée d'une dégradation concomitante de la réserve amyliacée, il semble que les tanins formés à ce moment proviennent de la transformation de l'amidon contenu dans les organes souterrains. La réserve tannique reste ensuite stationnaire au début de l'hiver, puis décroît à la fin de la saison hivernale et atteint son minimum en février-mars, à la veille du départ de la végétation aérienne.

DATE DES RÉCOLTES	OSES	SACCHAROSE	AMIDON	TANIN
22 Avril 1933 . . .	3 gr. 45	2 gr. 74	6 gr. 96	38 gr. 88
17 Mai 1933 . . .	2 gr. 78	2 gr. 07	6 gr. 30	46 gr. 50
10 Juin 1933 . . .	2 gr. 85	1 gr. 52	8 gr. 06	44 gr. 97
12 Juillet 1933 . . .	1 gr. 86	2 gr. 59	18 gr. 04	40 gr. »
20 Août 1933. . .	2 gr. 86	1 gr. 96	13 gr. 25	37 gr. 68
15 Septembre 1933 .	0 gr. 53	2 gr. 27	32 gr. 20	36 gr. 20
20 Octobre 1933 .	2 gr. 22	2 gr. 04	18 gr. 40	41 gr. 79
21 Novembre 1933 .	3 gr. 80	4 gr. 46	17 gr. 35	42 gr. »
28 Décembre 1933	4 gr. 86	7 gr. 83	4 gr. 15	43 gr. 50
26 Janvier 1934 . .	7 gr. 50	8 gr. 07	5 gr. 08	40 gr. 20
22 Février 1934 . .	7 gr. 61	4 gr. 40	9 gr. 73	34 gr. 60
23 Mars 1934. . .	7 gr. 55	5 gr. 76	8 gr. 37	34 gr. 26

Pour faciliter l'interprétation des résultats obtenus, j'ai établi un graphique représentant les variations respectives des glucides et des tanins dans les organes souterrains de la plante.



Courbes des principes glucidiques et tanniques.

Saccharose :
 Oses : —————
 Amidon : - - - - -
 Tanin : -

RÉPARTITION DES TANINS DANS LES ORGANES DU « GERANIUM SILVATICUM »

J'ai analysé séparément, pendant la période de vie aérienne, les rhizomes et les racines. Celles-ci sont très développées et constituent sensiblement le tiers des organes souterrains. D'autre part, j'ai examiné les tiges feuillées en juin, au moment de la floraison.

Voici le résultat des analyses effectuées séparément :

Résultats rapportés à 100 gr. de substance anhydre.

RÉCOLTES	TIGES FEUILLÉES	RHIZOMES	RACINES
Avril		35 gr. 43	45 gr. 78
Mai		44 gr. 57	50 gr. 38
Juin	23 gr. 34	42 gr. 76	49 gr. 42
Juillet.		41 gr. 42	37 gr. 26
Août		37 gr. 87	37 gr. 33
Septembre. . . .		29 gr. 75	49 gr. 10

Les variations enregistrées montrent que les tanins s'accumulent davantage dans les racines que dans les rhizomes et que leurs oscillations y sont moins considérables. Cette forte teneur des racines en composés tanniques peut être envisagée comme une mise en réserve de ces substances, car nous avons observé le même phénomène pour les matières amylacées.

SUR LA SUBSTANCE AMÈRE DES GÉRANIUMS

D'après MÜLLER (19), le *Geranium silvaticum* renfermerait, à côté d'une grande quantité de tanin, 2 gr. 50 pour 100 d'un principe amer particulier, qu'il dénomma *geraniin*.

Il m'a semblé intéressant de chercher à isoler cette substance. La technique employée par l'auteur pour obtenir la *geraniin* est la suivante :

« Les racines pulvérisées sont épuisées par l'alcool ordinaire jusqu'à obtention d'un liquide incolore. La teinture obtenue est distillée jusqu'à réduction au demi. On arrête alors la concentration, et on ajoute de la chaux au liquide jusqu'à ce qu'il ne réagisse plus avec les réactifs des matières tanniques. On élimine le précipité par filtration et on obtient un liquide jaune clair, que l'on évapore très lentement. Pendant la concentration, il se dépose peu à peu, sur les parois du récipient, une matière résineuse que l'on s'efforce d'enlever. Après évaporation complète, on obtient une masse jaune comme du miel, transparente, très amère, hygroscopique, que l'on ne peut obtenir à l'état sec.

« Cette matière amère est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, l'alcool absolu. Elle fond au feu comme la cire, se décompose en brunissant au contact de l'acide nitrique. L'acide sulfurique concentré se colore à son contact en rouge faible, puis passe ultérieurement au rouge pourpre foncé. Les alcalis et les sels métalliques ne montrent à son égard aucune réaction particulière... »

J'ai appliqué ce mode opératoire au *Geranium silvaticum*, mais en ayant soin, d'une part, d'utiliser comme matière première des organes frais stabilisés et, d'autre part, de concentrer les liquides extractifs sous pression réduite, à une température inférieure à 40°.

J'ai traité, dans ces conditions, plusieurs kilos d'organes récoltés, les uns le 1^{er} février 1934, pendant la période de vie souterraine, les autres le 29 mai, au début de la floraison.

Dans les deux cas, j'ai obtenu des extraits fermes, transparents, inodores, présentant une couleur jaune foncé, une saveur d'abord sucrée, puis salée et amère. L'analyse de ces extraits m'a donné les résultats suivants :

	1 ^{er} février	29 mai	
	ORGANES SOUTERRAINS	ORGANES SOUTERRAINS	TIGES FEUILLÉES
Extrait (géraniin). ‰ .	13 gr. 50	8 gr. 35	13 gr. 78
Composition :			
Eau	2 gr. 66	1 gr. 44	2 gr. 13
Matières minérales . . .	0 gr. 24	1 gr. 12	3 gr. 20
Oses (en glucose). . . .	1 gr. 75	0 gr. 60	4 gr. 24
Sucres hydrolysables . .	6 gr. 70	3 gr. 58	2 gr. 65
Indosé	2 gr. 15	1 gr. 61	1 gr. 56

Les solutions aqueuses de ces extraits possèdent une déviation initiale très fortement dextrogyre, qui devient nettement lévogyre sous l'influence de l'invertine. Soumises à l'action de l'émulsine, de la rhamnodiastase et de la poudre de géranium, elles ne subissent aucune modification indiquant la présence d'un hétéroside hydrolysable par ces ferments. Enfin, elles ne sont précipitées par aucun des réactifs généraux des alcaloïdes.

Ces résultats montrent que la substance dénommée, par MÜLLER, *géranin*, ne constitue pas un principe défini. C'est un extrait complexe, ne contenant ni alcaloïde, ni hétéroside, et renfermant 50 à 60 % de sucres à côté d'une quantité extrêmement faible d'un principe amer.

CONCLUSIONS

Les résultats qui sont consignés dans les différents chapitres de ce travail montrent que les matières glucidiques et tanniques élaborées par le *Geranium silvaticum* subissent des variations importantes au cours de la végétation annuelle.

1° Le *sucres hydrolysables* emmagasiné dans les organes souterrains est constitué par le saccharose, principe que j'ai isolé à l'état cristallisé. Mes différentes analyses montrent qu'il y a, au début de l'hiver, transformation d'amidon en saccharose, tandis que celui-ci semble utilisé à la synthèse des matières amylacées à la fin de la période de vie souterraine.

2° Les *tanins*, qui existent toujours en quantité notable dans les organes de réserve de la plante, s'accumulent rapidement au début de la vie aérienne et atteignent leur maximum au début de la floraison. Ils diminuent ensuite graduellement jusqu'à la fin de la végétation herbacée. Au début de la vie souterraine, on assiste à une reconstitution rapide des réserves tanniques. Celles-ci restent stationnaires au début de l'hiver, puis s'affaiblissent et présentent leur minimum à la veille de la reprise de la végétation aérienne.

3° Les *variations comparées des glucides et des tanins* confirment les observations faites par différents physiologistes en ce qui concerne l'origine et le rôle physiologique des tanins dans les végétaux :

D'une part, l'accumulation des tanins durant la période d'édification du feuillage semble indiquer que, pendant la vie aérienne de la plante, ces principes ont une origine chlorophyllienne. D'autre part, la reconstitution des réserves tanniques, après la disparition des tiges feuillées, permet d'admettre que les tanins formés pendant la phase de vie uniquement souterraine ont une origine glucidique.

Enfin, l'abaissement du taux des tanins que l'on observe en été, lors de la formation des bourgeons souterrains, ainsi qu'au seuil du printemps, lorsque les jeunes pousses arrivent à la surface du sol, laisse supposer que les principes tanniques sont utilisés par la plante, au même titre que les glucides, pour l'édification des nouveaux tissus.

4° Le *Geranium silvaticum* ne renferme ni alcaloïde, ni hétéroside. La substance amère, ou *geraniin*, obtenue par MULLER, n'est qu'un extrait renfermant 50 à 60 pour 100 de sucres et des traces d'un principe amer, dont la caractérisation fera l'objet d'un travail ultérieur.

VU ET BON A IMPRIMER :

Nancy, le 28 octobre 1934.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

P. SEYOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 29 octobre 1934.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

	Pages
1. BERTRAND (G.). — Le dosage des sucres réducteurs. <i>Bull. Soc. Chim.</i> 1906 (3), 35, 1285.	10
2. BOURDOUIL (M ^{lle} C.). — Sur une méthode biochimique de dosage de l'amidon dans les plantes. <i>Bull. Soc. Chim. Biol.</i> 1931, 13, 809	14
3. BOURQUELOT (Em.). — Recherches, dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine, et des glucosides à l'aide de l'émulsine. <i>Journ. de Pharm. et de Chim.</i> 1901 (6) 14, 481	8
4. BOURQUELOT (Em.). — Sur l'emploi des enzymes comme réactifs dans les recherches de laboratoire. Hydratases. <i>Journ. de Pharm. et de Chim.</i> 1907 (6), 25, 16, 378.	8
5. BOURQUELOT (Em.) et BRIDEL (M.). — Analyse d'un tubercule de <i>Dioscorea Macabiha</i> , provenant de Madagascar. <i>Journ. de Pharm. et de Chim.</i> 1908 (6), 28, 494.	13
6. BOURQUELOT (Em.) et FICHTENHOLZ M ^{lle} (A.). — Application de la méthode biochimique à l'analyse de la Busserole. <i>Journ. de Pharm. et de Chim.</i> 1911 (7), 4, 441	21
7. BRIDEL (M.) et CHARAUX (C.). — Le produit fermentaire extrait des graines de divers <i>Rhamnus</i> ou <i>rhamnodiastase</i> . Méthode biochimique de recherche, dans les végétaux, des glucosides hydrolysables par la rhamnodiastase. <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> 1926, 8, 35-40	12
8. CABANÈS. — Structure anatomique du <i>G. maculatum</i> . <i>Bull. Sc. Pharm.</i> 1919, 354-358.	1

	Pages
CABANÈS. — Contribution à l'étude des propriétés physiologiques et de la posologie du <i>G. maculatum</i> . <i>Bull. Sc. Pharm.</i> 1920, 22-25	1
9. CORDEBARD (H.). — Vérification de la pureté et dosage des composés organiques par leur oxydation au moyen du mélange chromique. <i>Ann. de Chim. anal.</i> 1921 (2), 3, 49	40
10. CORDEBARD (H.) et MICHL. — Procédé volumétrique de dosage des matières organiques complètement oxydables par le mélange sulfo-chromique en présence de nitrate d'argent. <i>Bull. Soc. Chim.</i> 1927, 43, 97-106	40
11. DORE. — Etude botanique, chimique et pharmaco-technique des <i>G. atlanticum</i> et <i>maculatum</i> . <i>Th. Doct. Univ. Pharm.</i> , Toulouse, 1904	1
12. GILLOT (P.). — Recherches chimiques et biologiques sur le genre <i>Mercurialis</i> . <i>Th. Doct. Sc. Nat.</i> , Paris, 1925.	13
13. GILLOT (P.), CORDEBARD (H.) et TUCKOV (Y.). — Titration volumétrique des tanins par le mélange chromique. <i>Bull. Sc. Pharm.</i> 1934, 137-144	35
14. GILLOT (P.) et TUCKOV (Y.). — Contribution à l'étude de quelques tanins. <i>Bull. Sc. Pharm.</i> 1934, 257-264	30
15. GILLOT (P.) et WIOLAND (H.). — Variations comparées de quelques glucides dans la Potentille rampante et dans la Potentille printanière. <i>Bull. Soc. Chim. Biol.</i> 1932, 14, 822-831	29
16. HÉRISSEY (H.). — Recherches sur l'émulsine, <i>Th. Doct. pharm.</i> , Paris, 1899, 44.	8
17. LEGAULT (A.). — Recherches anatomiques sur l'appareil végétatif des Géraniacées. <i>Th. Doct. Sc. Nat.</i> , Paris, 1908	1
18. MORISOT (M ^{lle} A.-M.). — Recherches sur la composition glucidique de quelques espèces du genre <i>Geranium</i> L. <i>Th. Doct. Pharm.</i> , Nancy, 1932	1
19. MÜLLER. — Ueber Geraniin, den eigenthümlichen Bitterstoff mehrerer Storchschnabelarten (<i>Geraniaceæ</i>). <i>Archiv. d. Pharm.</i> 1840, 72, 29	1-48

	Pages
20. TRIMBLE (H.) et PAECOCK (J.-C.) — <i>Geranium maculatum</i> . <i>Americ. Journ. of Pharm.</i> 1891, 63 , 265	1
21. TUCAKOV (Y.). — Contribution à l'étude des tanins végétaux. Leur dosage par le mélange chromique. <i>Th. Doct. Pharm.</i> Nancy, 1934	44

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE PREMIER. — <i>Composition chimique du G. silvaticum L.</i>	 7
Méthodes employées	7
Résultats obtenus	15
A. Composition élémentaire du <i>G. silvaticum</i>	15
B. Composition glucidique	15
C. Extraction et identification du sucre hydrolysable par l'invertine	17
 CHAPITRE II. — <i>Variations et migrations des glucides au cours de la végétation annuelle du G. silvaticum</i>	 20
 CHAPITRE III. — <i>Les composés tanniques du G. silvaticum</i>	 30
Variations des composés tanniques au cours de la végétation annuelle du <i>G. silvaticum</i>	35
Sur la substance amère des géraniums.	48
 CONCLUSIONS.	 51
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	53
